(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3592841号
(P3592841)
(45)発行日　平成16年11月24日(2004.11.24)　(24)登録日　平成16年9月3日(2004.9.3)

(51)Int.Cl.[7]　F I
D01F 6/62　D01F 6/62 306T
C08G 63/189　C08G 63/189

請求項の数 1　(全 10 頁)

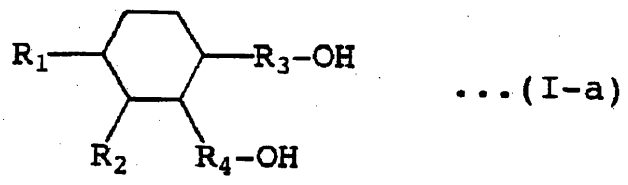
(21)出願番号　特願平8-176343
(22)出願日　平成8年7月5日(1996.7.5)
(65)公開番号　特開平10-17661
(43)公開日　平成10年1月20日(1998.1.20)
審査請求日　平成14年12月13日(2002.12.13)

(73)特許権者　302011711
帝人ファイバー株式会社
大阪府大阪市中央区南本町一丁目６番７号
(73)特許権者　303013268
帝人テクノプロダクツ株式会社
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号
(74)代理人　100080609
弁理士　大島　正孝
(72)発明者　塚本　亮二
愛媛県松山市北吉田町７７番地　帝人株式会社　松山事業所内
(72)発明者　三田　利弘
愛媛県松山市北吉田町７７番地　帝人株式会社　松山事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】共重合ポリエチレンナフタレートおよびそれからの繊維

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
２,６－ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするエチレンナフタレート単位からなるポリエステルにおいて、
（ｉ）下記式（Ｉ－ａ）および／または（Ｉ－ｂ）で表されるダイマージオール成分を全グリコール成分中０.２～１５モル％含有し、
（ii）固有粘度が０.５～１.５であり、かつ
（iii）末端カルボキシル基濃度が５０当量／ポリマー・トン以下である、
ことを特徴とする共重合ポリエチレンナフタレートを溶融紡糸することにより形成された繊維。
【化１】

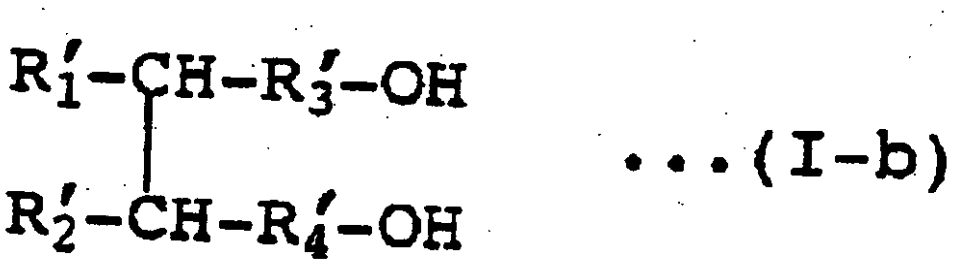


...(I-a)

（ただし、式中、R_1およびR_2は同一もしくは異なるアルキル基、R_3およびR_4は同一もしくは異なるアルキレン基であり、R_1、R_2、R_3およびR_4の炭素数の合計は２４～３６

の範囲である。）

【化２】



（但し、式中、R_1’およびR_2’は同一もしくは異なるアルキル基、R_3’およびR_4’は同一もしくは異なるアルキレン基であり、R_1’、R_2’、R_3’およびR_4’の炭素数の合計は２７～３９の範囲である。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共重合ポリエチレンナフタレートおよびそれからの繊維に関する。さらに詳しくは、高い強度保持率を維持し、タフネスおよび結節強度が改良された共重合ポリエチレンナフタレート繊維およびそのための共重合体に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ポリエチレンテレフタレート繊維は、種々の優れた特性より、衣料素材のみならず、タイヤコードやベルト材、キャンバス、スクリーン紗等の産業資材用途に多く用いられてきた。しかしながら、近年このような産業資材用途として、さらなる高強力化、耐久性等に対する要求が高まっている。特に、キャンバス、スクリーン紗等の湿熱条件下での用途に対しては、ポリエチレンテレフタレートは、その耐加水分解性の低さより、これまでのポリエチレンテレフタレート繊維では満足なものであるとはいえなかった。

【０００３】

一方、ポリエチレンナフタレート繊維は、ポリエチレンテレフタレート繊維に比べて高強度、高弾性率であり、かつ高い耐加水分解性を有しており、近年産業資材用途として注目されている。しかしながら、このポリエチレンナフタレート繊維は高強度、高弾性率等の優れた性能を有している反面、糸の伸度、タフネスが低いことから耐疲労性、特に屈曲疲労や摩擦疲労に対しての物性が著しく低く、長期的な使用には適していないということがこれまで大きな問題点であった。また、特開平８－１５７５８３号公報には、『ナフタレンジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とよりなり、成分中にダイマージオールが０．５～５重量％共重合されていることを特徴とするポリエチレンナフタレート樹脂。』について開示されている。この発明は、結晶性を向上させ、飲料用ボトルや食品容器等の成形品に適したポリエチレンナフタレート樹脂を提供したものである。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、本来ポリエチレンナフタレート繊維が有している高い強度保持率を維持したまま、タフネスおよび結節強度を改良した共重合ポリエチレンナフタレート繊維およびその繊維を製造するために適した共重合ポリエチレンナフタレートを提供することにある。

【０００５】

【発明を解決するための手段】

本発明者らは、高い強度保持率を維持したまま、タフネスおよび結節強度を改良した共重合ポリエチレンナフタレート繊維およびその繊維を製造するために適した共重合ポリエチ

レンナフタレートを提供することを目的として鋭意研究の結果、ある特定のグリコール成分の一定割合を共重合しかつ特定の固有粘度と末端カルボキシル基を有するポリエチレンナフタレートおよびそれからなる繊維が本発明の目的を達成することを見いだした。

【０００６】

すなわち、本発明によれば、２,６－ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするエチレンナフタレート単位からなるポリエステルにおいて、

（ｉ）下記式（Ｉ－ａ）および／または（Ｉ－ｂ）で表されるダイマージオール成分を全グリコール成分中０.２～１５モル％含有し、

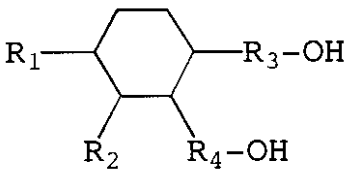
（ii）固有粘度が０.５～１.５であり、かつ

（iii）末端カルボキシル基濃度が５０当量／ポリマー・トン以下である、

ことを特徴とする共重合ポリエチレンナフタレートを溶融紡糸することによって形成された繊維が提供される。

【０００７】

【化３】



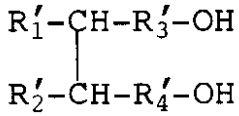
...(I-a)

【０００８】

（ただし、式中、R_1およびR_2は同一もしくは異なるアルキル基、R_3およびR_4は同一もしくは異なるアルキレン基であり、R_1、R_2、R_3およびR_4の炭素数の合計は２４～３６の範囲である。）

【０００９】

【化４】



...(I-b)

【００１０】

（但し、式中、R_1'およびR_2'は同一もしくは異なるアルキル基、R_3'およびR_4'は同一もしくは異なるアルキレン基であり、R_1'、R_2'、R_3'およびR_4'の炭素数の合計は２７～３９の範囲である。）

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【００１１】

本発明の共重合ポリエチレンナフタレートは、２，６－ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするエチレンナフタレート単位からなるポリエステルである。ここで、酸成分は、２，６－ナフタレンジカルボン酸を主成分とする必要があるが、他に２０モル％以下、好ましくは１０モル％以下の範囲で他のジカルボン酸成分を含有してもよい。他のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、１，５－、１，６－、１，７－、あるいは２，７－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、５－スルホキシイソフタル酸金属塩、５－スルホキシイソフタル酸ホスホニウム塩等の芳香族ジカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、シクロヘ

キサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられ、これらの１種または２種以上を含有してもよい。

【００１２】

また、本発明の共重合ポリエチレンナフタレートにおけるグリコール成分は、エチレングリコールを主たるグリコール成分とする必要があるが、エチレングリコールと本発明に使用する式１で表される化合物以外に２０モル％以下、好ましくは１０モル％以下の範囲で他のグリコール成分および／またはジフェノール成分を含有してもよい。他のグリコール成分としては、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族グリコール；ｏ，ｍ，ｐ－キシリレングリコール、１，４－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，４－ビス（２－ヒドロキシエトキシエトキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（２－ヒドロキシエトキシエトキシ）ビフェニル、２，２－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシエトキシ）フェニル］プロパン、１，３－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，３－ビス（２－ヒドロキシエトキシエトキシ）ベンゼン、１，２－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，２－ビス（２－ヒドロキシエトキシエトキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ジフェニルスルホン、４，４’－ビス（２－ヒドロキシエトキシエトキシ）ジフェニルスルホン等の芳香族グリコール；ヒドロキノン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、レゾルシン、カテコール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェノール類等が挙げられ、これらの１種または２種以上を含有してもよい。

【００１３】

次に、本発明の共重合ポリエチレンナフタレートは、前記式（Ｉ－ａ）および（Ｉ－ｂ）で表されるダイマージオールを全グリコール成分中０．２～１５モル％含む必要がある。前記式（Ｉ－ａ）および／または（Ｉ－ｂ）で表されるダイマージオールの含有量が０．２モル％より少ない場合、繊維化した際の屈曲疲労性や摩擦疲労性が不十分であり、また１５モル％を越えた場合、繊維化した際に高強度、高弾性率を有する繊維が得られず、また、ポリエチレンナフタレートの持つ優れた耐加水分解性を低下させるため好ましくない。

本発明の共重合ポリエチレンナフタレートに含まれる前記式（Ｉ－ａ）および／または（Ｉ－ｂ）で表されるグリコールの量は、好ましくは１～１０モル％、さらに好ましくは２．５～５モル％の範囲である。

【００１４】

ここで、ダイマージオールは、炭素数１５～２１の不飽和脂肪酸を２量化することにより製造されたダイマー酸を還元することによって得ることができる。

このような化合物は、２量化する際に未反応物、３量体が混入する。ポリエステルの共重合成分としては、未反応物、３量体はできるだけ少ないほうが好ましいが、２官能性の２量体として少なくとも９５重量％あれば特に問題とならない。これにより純度が低いと重合反応性に問題が生じ、所定の重合度まで反応が進まなかったり、３官能性の不純物が混在すると、反応の過程でゲル化が生じ、好ましくない結果となる。さらに、本発明に使用するダイマージオールは、例えばリノール酸、オレイン酸のような不飽和カルボン酸をカップリングして製造されたダイマー酸を還元して得られるダイマージオールが一般的であるが、充分なポリエステルの重合度を得るためには蒸留等によって、例えば９５重量％以上の純度にするのが好ましい。

【００１５】

次に、本発明の共重合ポリエチレンナフタレートは、その固有粘度が０．５～１．５である必要がある。ここでいう固有粘度とは、フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒（重

量比６０／４０）に溶解し、３５℃で測定した粘度から求めた値である。ここで、固有粘度が０．５未満では、繊維化した際に高強度、高弾性率を有する繊維が得られない。固有粘度は、好ましくは０．５５～１．２、さらに好ましくは０．６～１．０の範囲である。

【００１６】

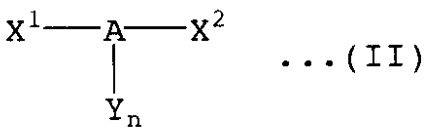
次に、本発明の共重合ポリエチレンナフタレートは、末端カルボキシル基濃度が５０当量／ポリマー・トン以下である必要がある。末端カルボキシル基濃度が５０当量／ポリマー・トンより多いと、紡糸時の溶融安定性や繊維の耐加水分解性能の低下が起こり好ましくない。末端カルボキシル基濃度は、ポリマー・トン当り、好ましくは３０当量以下、さらに好ましくは２０当量以下である。

【００１７】

また、本発明の共重合ポリエチレンナフタレートは、染色性を改善するために、スルホン酸塩を有する単位を、さらに共重合させることもできる。すなわち、共重合ポリエチレンナフタレートに下記式（ＩＩ）

【００１８】

【化５】



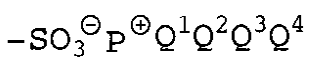
...(II)

【００１９】

（但し、式中、Ａは芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を示し、X^1 はエステル形成性官能基を示し、X^2 は水素原子またはエステル形成性官能基を示す。Ｙは－SO_3Ｍまたは

【００２０】

【化６】



【００２１】

を示し、ｎは１～３の整数を示す。ここで、Ｍはアルカリ金属を示し、Q^1、Q^2、Q^3およびQ^4は互いに同一または異なり、アルキル基またはアリール基を示す）

で表されるスルホン酸塩を該ポリエチレンナフタレートを構成する繰返し単位に基づいて０．１～１０モル％の割合でさらに共重合することができる。

前記一般式（ＩＩ）において、Ａは（２＋ｎ）価の芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数６～１５の芳香族炭化水素基または炭素数１０以下の脂肪族炭化水素基である。特に好ましいＺは、炭素数６～１２の芳香族炭化水素基、とりわけベンゼン環である。また、ｎは１～３の整数、好ましくは１である。X^1 はエステル形成性官能基を示し、X^2 はX^1 と同一もしくは異なるエステル形成性官能基を示すかあるいは水素原子を示すが、エステル形成性官能基であるのが好ましい。エステル形成性官能基としては、ポリエステルの主鎖または末端に反応して結合する基であればよい。

【００２２】

また、Ｙは、スルホン酸金属塩基（－SO_3Ｍ）またはスルホン酸ホスホニウム塩基（－SO_3 Q^1 Q^2 Q^3 Q^4）を示し、ここでＭはアルカリ金属（リチウム、ナトリウムあるいはカリウム）であり、Q^1～Q^4はアルキル基またはアリール基、具体的には炭素数１～４の低級アルキル基またはフェニル基である。

【００２３】

前記一般式（ＩＩ）の化合物は、例えば特開平７－２４３１２６号公報に記載されている

ものが使用でき、好ましいものとして説明されているものが同様に好ましい。
この一般式（ＩＩ）の具体的化合物としては、３，５－ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウムまたは２，６－ジカルボメトキシナフタレン－４－スルホン酸ナトリウムが挙げられる。
【００２４】
本発明の共重合ポリエチレンナフタレートの製造方法については、特に制限はなく、直接重合法、エステル交換法等、一般に行われるポリエステルの重合方法でよい。
本発明の共重合ポリエチレンナフタレート中には、必要に応じて種々の添加剤、例えば着色剤、艶消剤、易滑剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を配合することができる。
【００２５】
本発明のポリエチレンナフタレートから繊維を製造するには、特に制限はなく、ポリエステル繊維を製造する従来公知の方法で製造することができる。例えば紡糸後、未延伸糸を巻き取り別途延伸する方法、未延伸糸をいったん巻き取ることなく連続して延伸を行う方法、５０００ｍ以上の高速で溶融紡糸し延伸過程を省略する方法、溶融紡糸後、凝固浴中で未延伸糸を冷却固化せしめた後、加熱媒体中または加熱ローラー等の接触加熱下で延伸する方法等が採用される。また、溶融紡糸の際に、カルボジイミド等の加水分解抑制剤を添加してもよい。
【００２６】
【発明の効果】
このようにして得られた本発明のポリエチレンナフタレート繊維は、タイヤコードやベルト材、キャンバス、スクリーン紗といったさまざまな産業資材用途に広く使用することができる。
【００２７】
【実施例】
以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。
また、実施例中、「部」は重量部を表す。なお、ポリマーおよび繊維の評価方法は下記に従った。
実施例において用いたダイマージオールは、リノール酸およびオレイン酸のカップリングによって製造したダイマー酸を還元して得られたダイマージオールを主成分とし、液体クロマトグラフィーで得た純度は、いずれも９８重量％以上のものであった。
【００２８】
固有粘度：フェノール／１，１，２，２－テトラクロロエタン（重量比６：４）混合溶媒中３５℃で測定した。
融点（Ｔｇ）：示差走査型熱量計（ＴＡ　ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ　ＤＳＣ２９２０）を用いて、窒素気流中１０℃／分の昇温速度で走査させて測定した。
末端カルボキシル基濃度：Ｍａｋｒｏｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｃｈｅｍｉｅ　２６，２２６（１９５８）に記載の方法で実施した。
強伸度、結節強度：ＪＩＳ　Ｌ１０７０に準じて測定した。
タフネス：
【００２９】
【数１】

$$\text{強度} \times \sqrt{(\text{伸度})}$$

【００３０】
実施例１
蒸留装置を備えた反応装置に、２，６－ナフタレンジカルボン酸ジメチル２４４部、エチ

レングリコール１２４部、酢酸マンガン４水和物０．０６１３部を仕込み、昇温しメタノールを留去しながらエステル交換反応を行った。２時間後、ほぼ理論量のメタノールが留去され、エステル交換反応を終了した。このとき、反応系内の温度は２４０℃に到達した。このエステル交換反応物を攪拌装置、窒素導入口、減圧口、蒸留装置を備えた反応装置に移し、ダイマージオール８．１部、リン酸０．０２７部、三酸化アンチモン０．０７９部を添加し窒素置換した後、２９０℃まで昇温し、常圧で約３０分、１５～２０ｍｍＨｇで約３０分、さらに０．０５～０．５ｍｍＨｇで約４０分重縮合反応を行った。
得られたポリマーの固有粘度、融点、ガラス転移点（Ｔｇ）、末端［ＣＯＯＨ］量を表１に示した。融点の値より共重合化されていることがわかる。得られたポリマーは、粉砕、乾燥後、孔径０．２７ｍｍ孔数６ホールの口金を用いて３１０℃で溶融紡糸を行い、４００ｍ／ｍｉｎで引き取った。この未延伸糸を１５０℃に加熱された供給ローラー上で６倍延伸し、引き続いて２４０℃に加熱された熱板上で定長熱処理し、７０ｄｅ／６ｆｉｌの延伸熱処理糸を得た。得られた延伸糸の強伸度、タフネス、結節強度、１３５℃、４０℃時間湿熱処理後の強度保持率を測定した。結果を表２に示す。

【００３１】

実施例２

ダイマージオールを１６．１部使用した以外は、実施例１と同様に行った。結果を表１、２に示す。

実施例３

ダイマージオールを２６．９部使用した以外は、実施例１と同様に行った。結果を表１、２に示す。

【００３２】

比較例１

ダイマージオールを添加せずに、ポリエチレン－２，６－ナフタレートを製造したこと以外は実施例１と同様に行った。結果を表１、２に示す。

比較例２

ダイマージオール８．１部のかわりにヘキサメチレングリコールを８．３部使用した以外は実施例１と同様に行った。結果を表１、２に示す。

【００３３】

【表１】

	共重合成分	共重合率 (mol%)	固有粘度	Tg (℃)	融点 (℃)	末端[COOH]量(eq/t)
実施例1	ダイマージオール	1.5	0.601	110	266	27
実施例2	ダイマージオール	3	0.630	100	261	25
実施例3	ダイマージオール	5	0.653	89	255	29
比較例1	—	—	0.640	122	266	21
比較例2	ヘキサメチレングリコール	7	0.674	108	247	26

【００３４】
【表２】

	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	タフネス (g/d×$\sqrt{\%}$)	結節強度 (g/d)	強度保持率(%)
実施例１	６．３	１５．１	２４．６	３．５	８６
実施例２	６．０	１９．６	２６．４	４．０	８７
実施例３	５．７	１８．５	２４．５	４．２	９２
比較例１	６．５	９．５	２０．２	２．９	９０
比較例２	５．２	１２．５	１８．２	２．８	５３

【００３５】

表２より、本発明の共重合ポリエチレンナフタレート繊維は、高い強度保持率を維持したまま、タフネスおよび結節強度を向上させることができる。

フロントページの続き

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開平０８－１５７５８３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 63/00- 63/91
D01F 6/62